

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326969

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

C07C 41/03  
B01J 31/06  
C07C 43/11  
C07C 43/13  
// C07B 61/00

(21)Application number : 2002-016208

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.2002

(72)Inventor : MORITA TAKEHIKO

(30)Priority

Priority number : 2001054956 Priority date : 28.02.2001 Priority country : JP

## (54) METHOD OF PRODUCTION FOR GLYCOL ETHERS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of production for glycol ethers using a polymer catalyst that is excellent in heat resistance, stably holding the catalytic activity, capable of producing uncolored glycol ethers of high quality in high selectivity and reactivity.

SOLUTION: This method produces the glycol ethers by reacting an oxirane compound and a compound including a hydroxy group in the presence of a polymer catalyst having a hetero atom on a position excluding the polymer side chain and the hetero atom has no hydrogen atom bonding to the hetero atom.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326969

(P 2 0 0 2 - 3 2 6 9 6 9 A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002.11.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 41/03		C07C 41/03	4G069
B01J 31/06		B01J 31/06	Z 4H006
C07C 43/11		C07C 43/11	4H039
43/13		43/13	B
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全11頁)			

(21) 出願番号 特願2002-16208 (P 2002-16208)

(22) 出願日 平成14年1月24日 (2002.1.24)

(31) 優先権主張番号 特願2001-54956 (P 2001-54956)

(32) 優先日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 森田 武彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリコールエーテル類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリマー触媒を用いてグリコールエーテル類を製造するに際し、ポリマー触媒の耐熱性が優れ、触媒活性が安定的に保持されて無着色で高品質のグリコールエーテル類を、高い選択率で、かつ、高い反応性で製造することができる、グリコールエーテル類の製造方法を提供する。

【解決手段】 オキシラン化合物と水酸基含有化合物とを、ポリマーの側鎖以外の部位にヘテロ原子を含有し且つ該ヘテロ原子に結合した水素原子を有しないポリマー触媒の存在下で反応させることにより、グリコールエーテル類を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の存在下にオキシラン化合物と水酸基含有化合物とを反応させることによりグリコールエーテル類を製造する方法であって、該触媒として、ポリマーの側鎖以外の部位にヘテロ原子を含有し、かつ該ヘテロ原子に結合した水素原子を有しないポリマー触媒を用いることを特徴とするグリコールエーテル類の製造方法。

【請求項2】 該ポリマー触媒が、ヘテロ原子を含有する構成単位と架橋部構成単位とを含有する架橋型共重合体であることを特徴とする、請求項1記載のグリコールエーテル類の製造方法。

【請求項3】 該ポリマー触媒が、主鎖がアンモニウム塩構造を有する繰り返し単位を主成分として形成されることを特徴とする、請求項1又は2に記載のグリコールエーテル類の製造方法。

【請求項4】 該アンモニウム塩がジアルリジメチルアンモニウム塩モノマー由来の構造である、請求項3記載のグリコールエーテル類の方法。

【請求項5】 該ポリマー触媒が、カウンターアニオンとして水酸化物イオンを有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のグリコールエーテル類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グリコールエーテル類の製造方法に関するものであり、より詳細には、特定の触媒を使用した選択率が高く、反応性の高いグリコールエーテル類の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 グリコールエーテル類は、通常アルカリ金属水酸化物、アミン類等の均一系塩基触媒の存在下、オキシラン化合物と水酸基含有化合物とを反応させることによって製造されている。しかしながら、この方法では、製品価値の低いオキシラン化合物が2モル以上付加した形の付加物が生成しやすく、希望する末端にオキシラン化合物が1モルだけ付加した付加物（以下、末端付加物と呼ぶことがある）を優先的に得ることができないという欠点がある。

【0003】 これらの問題を解決するために、触媒として、ビニル芳香族化合物の重合体を基体として第4級アンモニウム基が結合した構造を有する陰イオン交換樹脂を用いる方法（特開平10-53550号公報）や、アミノ基を含有する陰イオン交換樹脂を用いて高温下で反応させる方法（特開昭61-204142号公報）等が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 両者の方法は共に触媒の耐熱性に課題があり、反応中に触媒劣化を生じ、着色、臭気等、製品品質面で劣るという問題がある。さら

には、触媒劣化が著しく生じるため、触媒リサイクル時には反応活性が乏しくなる。また、希望するオキシラン化合物の1モル付加物を得るには、基質である水酸基含有化合物を多量に用いて、副生成物を抑制する必要があり、効率性や経済性の点でも劣る。

【0005】 この様に、上記したいずれの方法によっても、オキシラン化合物の1モル付加物を、高い反応性と選択率で、得ることができるものではなかった。即ち、本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、非常に高い反応性と選択率で、効率的にオキシラン化合物の末端付加型の構造のグリコールエーテル類を製造し得る方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の方法は、触媒の存在下にオキシラン化合物と水酸基含有化合物とを反応させることによりグリコールエーテル類を製造する際の触媒として、ポリマーの側鎖以外の部位にヘテロ原子を含有し、かつ該ヘテロ原子に結合した水素原子を有しないポリマーを用いることを特徴とするものである。

【0007】 すなわち、本発明者らは鋭意検討の結果、上記特定の触媒を用いることにより、高い反応性と選択率で、効率的にオキシラン化合物が1モルだけ付加した構造のグリコールエーテル類を製造できることを見出したものである。これは、上記高分子触媒が、その活性点が化学構造的に熱分解しにくいと、脱離や分解が抑制され、触媒活性が安定的に保持され、高温下での高反応性が期待できると共に、優れた触媒活性を有するため、グリコールエーテル類の優れた反応性（生産性）と選択性とが両立されるものと推定される。

【0008】 また、本発明のポリマー触媒は、ヘテロ原子を含有する構成単位と架橋部構成単位とを含有する架橋型共重合体であるものが好ましい。また、ヘテロ原子がアンモニウム塩構造であるものが好ましく、更にはそのアンモニウム塩がジアルリジメチルアンモニウム塩モノマー由来の構造であるものがより好ましい。また、該ポリマー触媒はカウンターアニオンを有するものが好ましく、該カウンターアニオンとして、水酸化物イオンを有するものが特に好ましい。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳しく説明する。本発明のグリコールエーテル類の製造方法では、触媒として、ポリマーの側鎖以外の部位にヘテロ原子を含有し、かつ該ヘテロ原子に結合した水素原子を有しないポリマーを用いることを特徴とする。このようなポリマーは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0010】 かかるポリマー触媒は、有機高分子化合物の側鎖以外の部位にヘテロ原子を含有し、かつ該ヘテロ原子に結合した水素原子を有しないポリマーであれば、特に限定されるものではなく、主鎖を必須とし、好ましくは主鎖及び架橋部位を必須とするものである。主鎖及

3

び架橋部位を必須として有する場合には、このポリマーを架橋型共重合体ともいう。

【0011】本発明において、「ポリマーの側鎖以外の部位にヘテロ原子を含有する」とは、ポリマーの側鎖以外の部分、即ち主鎖及び／又は架橋部位には必ずヘテロ原子を含有することを意味するので、側鎖は、ヘテロ原子を有していてもよいし、有していなくてもよい。本発明においては、側鎖にはヘテロ原子を持たず、ポリマーの側鎖以外の部分にのみヘテロ原子を有するのが好ましい。即ち、主鎖及び／又は架橋部位にヘテロ原子を有する基が側鎖のように結合していることを意味するものではない。本発明において、ヘテロ原子は、グリコールエーテル類を生成する反応において、触媒能を発揮する活性点となることができものであるもので、ポリマーがこの様な構造をとることによって（活性点が主鎖及び／又は架橋部位の構造中に組み込まれていると）、化学構造的に熱分解しにくい、従来高分子触媒に比べて反応中に熱などの影響により活性点が離脱したり、分解したりしにくくなり、耐熱性に優れた触媒となる。

【0012】本発明のポリマーにおける架橋部位とは、主鎖どうしが結合している部位を意味し、該架橋部位は、主鎖を構成する一部と、それを結合している架橋構造を合わせた構造により構成されている。このような主鎖と架橋構造は、通常は共有結合により結合されている。架橋部位を有することにより、ポリマー触媒の機械的強度が大きくなる。

【0013】ポリマー触媒が架橋部位を有する場合、架橋部位の構造としては特に限定されるものではなく、また、その存在数も特に限定されず、ポリマーの1分子内に1個又は2個以上存在することになる。架橋部位がポリマーの1分子内に2個以上存在する場合には、架橋部位の構造が全て同一であってもよいし、異なってもよい。この様な架橋部位を有するポリマーの構造は、通常、主鎖と架橋部位とから形成される網目構造となり、ポリマーの1分子が有する主鎖の平均数としては、2個以上であれば特に限定されるものではない。

【0014】上記架橋部位の構造としては、下記一般式(I)及び／又は一般式(II)で表されるものであることが好ましい。

【0015】

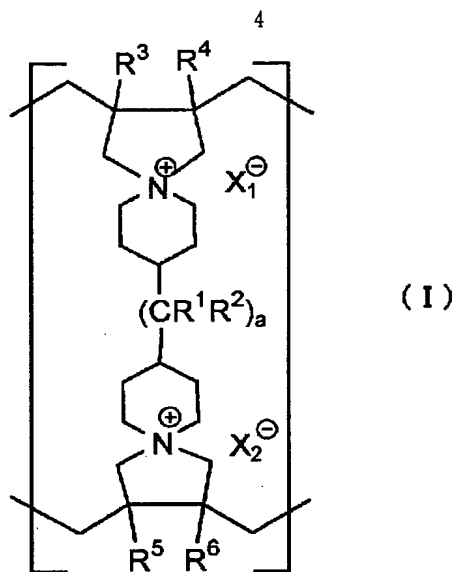
【化1】

10

20

30

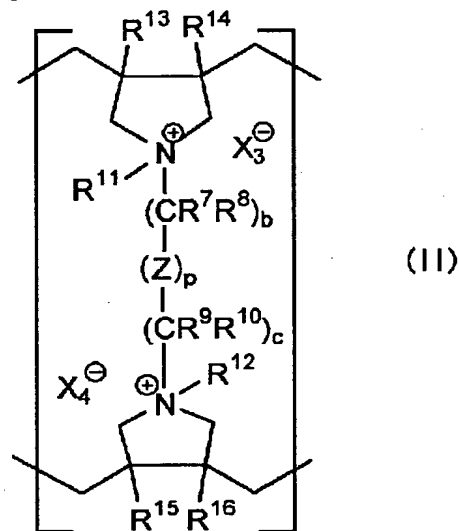
40



【0016】一般式(I)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は水酸基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はエチル基を表す。X<sub>1</sub><sup>-</sup>及びX<sub>2</sub><sup>-</sup>は、カウンターアニオンであり、同一又は異なって、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、有機酸のアニオン又は無機酸のアニオンを表す。aは0～10の整数を表す。

【0017】

【化2】



【0018】一般式(II)中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は水酸基を表す。R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基を表す。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はエチル基を表す。X<sub>3</sub><sup>-</sup>及びX<sub>4</sub><sup>-</sup>は、カウンターアニオンであり、同一又は異なって、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオ

50

ン、有機酸のアニオン又は無機酸のアニオンを表す。b及びcは、同一又は異なって、0～10の整数を表し、pは0又は1を表す。ただし、 $b+c+p \geq 1$ を満たす。Zは、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-O-CH_2-$ 基、 $-C(CH_3)_2-$ 基、 $-CH_2-O-$ 基、 $-O-(CH_2)_n-$ 基、 $1,4-$ ピペラジレン基、 $3-$ メチル-2,6-ピリジル基、 $4-$ メチル-2,6-ピリジル基、2,6-ピリジル基又は2,5-ピリジル基を表す。nは0以上の整数を表す。

【0019】上記架橋部位の構造としてより好ましくは、上記一般式(I)において、 $R^1 \sim R^4$ がすべて水素原子であり、 $X_1^-$ 及び $X_2^-$ が塩素イオン及び/又は水酸化物イオンであり、aが3であるもの、すなわち、N, N, N', N'-テトラアリルジピペリジルプロバニウムジクロライドにより形成されるものや、塩素イオンが水酸化物イオンに置換したものである。

【0020】上記架橋部位を有するポリマー、即ち架橋型共重合体の架橋密度は特に限定されず、例えば、ポリマーを形成する単量体の全モル数に対して、架橋構造を形成する単量体(架橋剤)の割合が、0.1～80モル%であることが好ましい。0.1モル%未満であると、ポリマー触媒の機械的強度が低下するおそれがあり、80モル%を超えると、グリコールエーテル類の製造において、反応溶液がポリマー触媒中を通過する通液性が低下して触媒活性が充分に発揮されないおそれがある。より好ましくは、0.5～50モル%であり、更に好ましくは、1～20モル%である。

【0021】ポリマー触媒が含有するヘテロ原子としては特に限定されず、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子、亜鉛原子、銅原子、ニッケル原子、鉄原子等が挙げられる。これらは1種であってもよいし、2種以上であってもよい。これらの中でも、窒素原子を有することが好ましい。また、これらのヘテロ原子は、触媒活性が向上することから、イオン化していることが好ましい。より好ましくは、陽イオン化していることである。従って、本発明におけるポリマー触媒の最も好ましい形態としては、ポリマー触媒を構成するポリマーが主鎖及び/又は架橋部位に陽イオン化した窒素原子を有すること、即ち陽イオン化した窒素原子が主鎖及び/又は架橋部位に組み込まれた構造を有することである。

【0022】本明細書中では、この様な構造をアンモニウム塩構造という。この様なアンモニウム塩構造では、ポリマー触媒中の活性点の割合を増加させて、触媒活性を向上させるために、陽イオン化した窒素原子が2つの結合により主鎖に組み込まれた構造及び/又は陽イオン化した窒素原子が3つ若しくは4つの結合により架橋部位に組み込まれた構造とすることが好ましい。

【0023】本発明におけるポリマー触媒を構成するポリマーが、4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単

位を主成分として形成されてなることが好ましい。この場合、ポリマーの主鎖は、4級アンモニウム塩構造を有しない繰り返し単位を付加的に有してもよいし、有しなくてもよい。また、このような4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位は、環状アミン構造により形成されてなるものであることが好ましい。

【0024】上記環状アミン構造は、脂肪族アミン構造よりも分解を受けにくいため、高分子触媒の耐熱分解性がより優れることとなる。このような環状アミン構造の形態としては、例えば、5員環、6員環等が挙げられ、5員環であることが好ましい。また、4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位を主成分として主鎖を形成させることが容易となることから、ジアリルジメチルアンモニウム塩により形成されてなること、即ち4級アンモニウム塩がジアリルジメチルアンモニウム塩モノマー由来の構造であるのが好ましい。

【0025】本発明におけるポリマー触媒は、ヘテロ原子に結合した水素原子を有しないポリマーであることが必須であり、ポリマーとは有機及び無機を含めたものを意味し、有機ポリマー、すなわち、骨格となる主鎖が炭化水素を主成分として形成される高分子化合物であることが好ましい。尚、本明細書中、「ポリマー」との用語は、重合体や分子量分布を有する有機及び無機の化合物を総称する用語として用い、特定の分子量以上であることを意味するものではない。

【0026】上記ポリマーがヘテロ原子に結合した水素原子を有すると、例えばその水素原子がオキシラン化合物と反応することに起因して、オキシラン化合物と水酸基含有化合物との反応が進行するに伴ってポリマー触媒が膨張して反応効率が低下するうえ、ポリマー触媒を繰り返し用いることに支障をきたすことになる。本発明における上記「ヘテロ原子に結合した水素原子」とは、例えば、 $-OH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-SH$ 基、 $-COOH$ 基等のヘテロ原子に直接共有結合した水素原子を意味し、配位結合により形成されるものは含まれない。また重合開始剤や懸濁剤、沈殿防止剤等に含まれるヘテロ原子と結合した水素原子も含まれない。

【0027】本発明で使用するポリマー触媒の前記ポリマーはまた、カウンターアニオンを有することが好ましい。カウンターアニオンとは、ポリマー中の陽イオン化した部位として、例えば、主鎖及び/又は架橋部位に存在する陽イオン化したヘテロ原子に配位しているアニオンを意味する。このようなカウンターアニオンのポリマー1分子中の数は、特に限定されるものではない。

【0028】上記カウンターアニオンとしては、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、有機酸のアニオン又は無機酸のアニオン等が好適である。ハロゲン化物イオンにおけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が好適である。有機酸のアニオン又は無機酸のアニオンとは、有機酸又は無機酸より水素イオンが少な

10

20

30

40

50



くとも1つ脱離したものを意味し、無機酸のアニオンとしては、硫酸イオン、ホスホン酸イオン（亜リン酸イオン）、ホウ酸イオン、シアン化物イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、チオシアン酸イオン、チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、硝酸イオン、シアン酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、メタレートイオン（例えば、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、メタバナジン酸イオン、ピロバナジン酸イオン、水素ピロバナジン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオン、過レニウム酸イオン等）、テトラフルオロアルミン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラクロロアルミン酸イオン、 $Al_2Cl_7^-$ 等が好適であり、有機酸のアニオンとしては、スルホン酸イオン、ギ酸イオン、シュウ酸イオン、酢酸イオン、（メタ）アクリル酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホン酸）アミドイオン、 $(CF_3SO_2)_2C^-$ 等が好適である。

【0029】これらのカウンターアニオンは、ポリマー中に1種であっても、2種以上であってもよい。最も好ましくは、触媒利用時には水酸化物イオンであり、触媒合成時には塩素イオンである。従って、本発明においては、カウンターアニオンが水酸化物イオンを必須とすることが好ましい。これにより、触媒活性がより向上し、グリコールエーテル類の選択性がより向上することとなる。

【0030】本発明におけるポリマー触媒の形態としては特に限定されず、例えば、オキシラン化合物と水酸基含有化合物との反応後に反応溶液からの分離が容易となることから、粉末状、固形状であることが好ましい。

【0031】上記ポリマーの製造方法としては、例えば、架橋部位を有する場合には、主鎖と架橋部位の形成を段階的に行っても同時的に行ってもよく、特に限定されず、例えば、主鎖を形成する単量体と架橋部位を形成する単量体とを含む単量体成分を重合することにより行うことができるが、フェノール樹脂の製造のような重縮合による方法や、ジアリルアミノ基を含む線状ポリマーをジハロゲン等の反応性基を有する化合物を架橋剤として架橋する方法等のような線状ポリマー中の活性部位を架橋剤で架橋する方法等でも行うことができる。このような製造方法における重合条件や重縮合条件、架橋条件等としては特に限定されるものではない。本発明におけるポリマー触媒の調製方法としては、ポリマーを製造した後、必要により洗浄、乾燥等の操作を施してもよく、その他の成分を含有させた組成物としてもよく、重合体が固形状である場合には粉碎等の加工を行ってもよい。

【0032】ポリマー触媒の更に好ましい具体例としては、下記一般式(III)で表されるアンモニウム化合物とアリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物とを含む水溶液を水不溶性有機溶剤を媒体として逆相

10

20

30

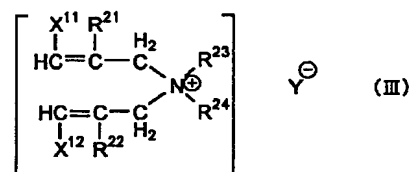
40

50

懸濁重合又は逆相乳化重合により共重合して得られる有機高分子架橋体等が挙げられる。

【0033】

【化3】



【0034】式(III)中、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、同一又は異なっており、水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲン原子を表す。 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、同一若しくは異なっており、アルキル基、アリール基若しくはアルコキシアルキル基を表すか、又は、 $R^{23}-N-R^{24}$ は、 $R^{23}$ と $R^{24}$ とが結合してピペリジン環もしくはモルホリニウム環を表す。 $X^{11}$ 及び $X^{12}$ は、同一又は異なっており、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。 $Y$ は、カウンターアニオンを表す。

【0035】このような有機高分子架橋体では、アリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物が架橋剤として、架橋構造を形成し、球状粒子として生成されることができる。尚、上記水溶液を溶液重合して所望の形に成形、造粒することにより本発明におけるポリマー触媒を得ることもできる。

【0036】以下、上記式(III)で表されるアンモニウム化合物について詳述する。上記ハロゲン原子としては特に限定されず、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0037】上記アルキル基又はアルコキシアルキル基は、炭素数が1~18個であることが好ましい。このようなアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。より好ましくは、炭素原子数が1~12個であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~8個であり、最も好ましくは、炭素原子数が1~6個である。上記アリール基は、炭素数6~15個が好ましく、6~12個が更に好ましい。このようなアリール基としては特に限定されず、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。上記ピペリジン環及び上記モルホリニウム環は、炭素原子数が1~13個であるアルキル基により1個又は2個以上の水素原子が置換されていてもよい。

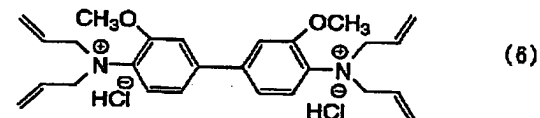
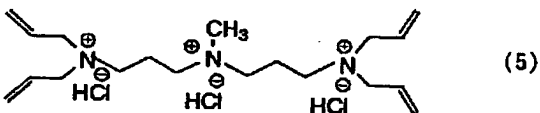
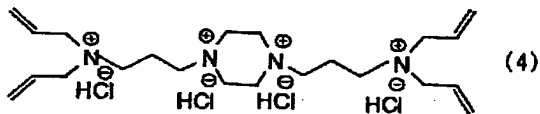
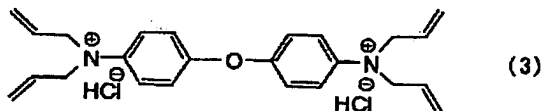
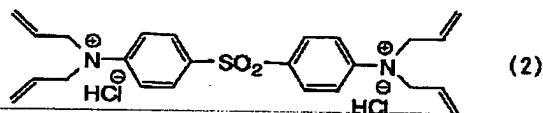
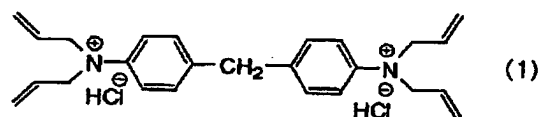
【0038】上記一般式(III)で表されるアンモニウム化合物の好ましい例としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジエチルアンモ

ニウムクロライド等のジアリルジアルキルアンモニウムクロライド；ジメタリルジメチルアンモニウムクロライド等のジメタリルジアルキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】一方、上記アリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物としては、特に限定されないが、アリル基の数が偶数個であることが好ましい。また、両末端はジアリルアミン構造又はジアリルアンモニウム塩構造であることが好ましい。更に4級化窒素有するジアリルアンモニウム塩構造であることが好ましい。特に好ましい具体例としては、例えば、下記(1)～(10)で表される化合物等が挙げられる。

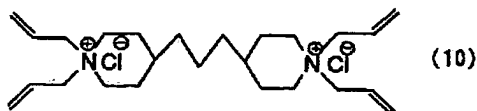
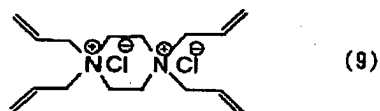
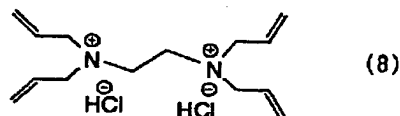
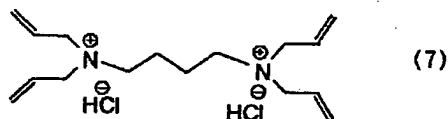
【0040】

【化4】



【0041】

【化5】



【0042】上記(1)～(10)で表される化合物の中でも、(10)で表されるN, N, N', N'-テトラアリルジビペリジルプロバニウムジクロライドが更に好ましい。また、アリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物としては、上記(1)～(10)で表される化合物以外にも、例えば、N, N'-ジメチル-N, N, N', N'-テトラアリル-2-ブテン-1, 4-ジアンモニウムジクロライドや、パラビニルフェニルメチルアンモニウム基及び/又はメタビニルフェニルメチルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物として、例えば、N, N'-ジ(パラビニルフェニルメチル)エチレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ(メタビニルフェニルメチル)エチレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ(パラビニルフェニルメチル)プロピレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ(メタビニルフェニルメチル)プロピレンジアンモニウムジクロライド等が挙げられる。ここに掲げたものは代表例であり、これら以外にも例えば、フェニレンジアミンやその他ジアミン類と塩化アリル又は酢酸アリルで合成される化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。尚、これらの化合物が有するカウンターアニオンは、クロライド系に限らず、他のものでもよい。

【0043】上記ポリマーの製造において、アンモニウム化合物とアリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物との共重合比率は特に限定されず、例えば、モル比で40～99.9/60～0.1となるようにすることが好ましい。また、上記化合物以外の他の化合物を適宜重合させてもよい。更に、水溶液における化合物の濃度としては特に限定されず、例えば、仕込時の水溶液濃度は取扱の上で30～80質量%とすることが好ましいが、重合開始前又は重合中に脱水操作により更に濃縮してもよい。

【0044】上記媒体として用いられる水不溶性有機溶剤としては特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、鉱酸、ミネラルスピリット、ケロシンや、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、テトラクロロエタン、トリクロロプロパン、テトラクロロメタン等の臭素化及び／又は塩素化された炭化水素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、トルエン、キシレンを用いることが工業的に好適である。

【0045】上記媒体は、流動パラフィン及び／又はシリコンオイル等の粘性流体を含んでいてもよい。これにより、生成する球状粒子の凝集性を抑制したり、球状粒子どうしの粘着を抑制したりしてポリマーの塊状化を抑制することが可能となる。このような粘性流体の媒体中の含有量としては、例えば、0.1～50質量%とすることが好ましい。より好ましくは、1～40質量%であり、更に好ましくは、5～30質量%である。また、粘性流体を含む媒体の粘度は、粘性流体の添加前後で粘度が上がりさえすればよい。

【0046】上記共重合における重合条件、すなわち重合温度、重合時間、攪拌条件や、使用する重合開始剤、添加剤等は、生成する球状粒子の大きさや性能、品質等

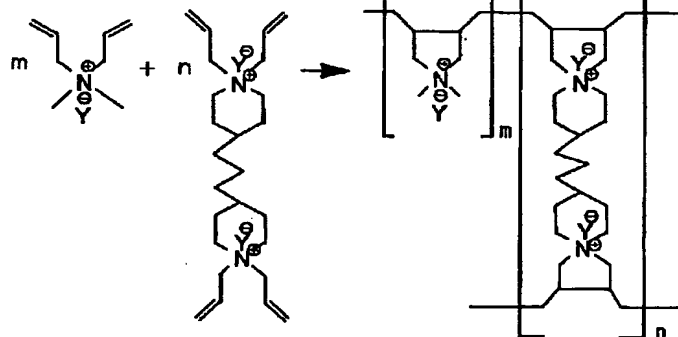
により適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、重合温度は、20～150℃とすることが好ましい。より好ましくは、50～120℃である。また、常圧又は減圧系で共沸脱水を併用してもよい。重合時間は、他の条件により適宜設定すればよく、4～50時間とすることが好ましい。攪拌条件は、通常の重合における攪拌速度とすればよい。使用する重合開始剤としては水溶性、油溶性を問わず、例えば、ペルオキシド系やアゾ系の一般的な開始剤を用いることができる。

10 【0047】添加剤としては特に限定されず、例えば、グリセロールパルミテート、エチルセルロース、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート等の一般的な分散安定剤等を用いることができる。その他の重合条件は、特に限定されるものではない。

20 【0048】上記架橋型共重合体の製造方法の代表例として、ジアリルジメチルアンモニウム塩及びN, N, N', N'-テトラアリルジピペリジルプロパニウムジクロライドの水溶液と重合開始剤の水溶液とをトルエン等に分散安定剤を添加した媒体中に滴下し、逆相懸濁重合又は逆相乳化重合を行う場合を下記反応式に示す。

【0049】

【化6】



【0050】上記反応式中、Y<sup>+</sup>は、カウンターアニオンの塩化物イオンを表す。m及びnは、モル数を表す。上記逆相懸濁重合又は逆相乳化重合により得られる粒状粒子の平均粒径は、例えば、0.05～5mmとなるように設定することが好ましい。

【0051】本発明のグリコールエーテル類の製造方法において、ポリマー触媒の使用量や反応装置への供給方法、反応後に触媒を反応溶液から分離する方法としては、本発明の製造方法が行われる形態等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。また、反応条件としては特に限定されず、例えば、反応温度は80～200℃であることが好ましい。80℃未満であると、反応速度が遅くなり、単位時間当たりの収率が低くなるおそれがある。200℃を超えると、グリコールエーテル類の選択性が低くなるおそれがある。より好ましくは、80～160℃であり、更に好ましくは、90～

140℃である。反応圧力は、0.1～5MPaであることが好ましい。より好ましくは、0.15～3MPaであり、更に好ましくは、0.2～2MPaである。

40 【0052】本発明のグリコールエーテル類の製造方法では、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスの存在下に行うこともできる。また、本発明の作用効果を奏することになる限り、反応原料及びポリマー触媒以外の成分として、例えば、他の触媒等や不活性溶媒等を必要に応じて添加してもよい。

50 【0053】本発明においては、上記した特定の触媒を用いてオキシラン化合物と水酸基含有化合物とを反応させて、グリコールエーテル類を製造する。原料となるオキシラン化合物としては、エポキシ基を有する化合物であれば特に限定されるものではないが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、ペ

ンチレンオキシド等の脂肪族アルキレンオキシド；スチレンオキシド等の芳香族アルキレンオキシド；シクロヘキセンオキシド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数が2～3の脂肪族アルキレンオキシド、すなわち、エチレンオキシド、プロピレンオキシドが好ましい。本発明のグリコールエーテル類の製造方法は、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドと水酸基含有化合物とを反応させてエチレングリコールエーテルを製造する際に最も好適に適用される。

【0054】また、原料の水酸基含有化合物も、限定されるものではなく、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール、*n*-オクタノール、*n*-ドデカノール、ベンジルアルコール、アリルアルコール、メチルセロソルブ {モノエチレングリコールモノメチルエーテル}、エチルセロソルブ {モノエチレングリコールモノエチルエーテル}、ブチルセロソルブ {モノエチレングリコールモノブチルエーテル}、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチル2-(ヒドロキシエチル)アクリレート等の一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、キシリレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の二価アルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価アルコール、グルコース等の糖類、フェノール、メチルフェノール、ハイドロキノン、レスノール、カテコール等のフェノール類、あるいはビスフェノールA、ビスフェノールS等のビスフェノール類等が挙げられる。特に、炭素数1～6の脂肪族一価アルコールとフェノール類が好ましい。

【0055】本発明において、反応原料となるオキシラン化合物と水酸基含有化合物との比率としては特に限定されるものではないが、例えば、水酸基含有化合物／オキシラン化合物のモル比を1/1～20/1とすることが好ましい。オキシラン化合物に対する水酸基含有化合物のモル比が1未満であると、グリコールエーテル類を選択性よく製造しようとするときに、ジグリコールエーテル類、トリグリコールエーテル類等の副生物の生成量が増加し、所望のグリコールエーテル類の選択性が低下するおそれがある。逆に、オキシラン化合物に対する水酸基含有化合物のモル比が20を超えると、生成物を得た後の精製工程により、反応に用いた過剰の水酸化物を多大なエネルギーを用いて除去するプロセスが必要となるため好ましくない。好ましくは1/1～10/1、更に好ましくは2/1～7/1、最も好ましくは3/1～5/1である。

【0056】本発明により製造されるグリコールエーテル類としては特に限定されず、各種のグリコールエーテル類が挙げられるが、本発明では1分子のオキシラン化

合物と水酸基含有化合物とが反応して生成するグリコールエーテル類を選択性と生産性とを両立させて製造することが可能である。本発明の方法で製造されるグリコールエーテル類はそのまま用いてもよく、精製等の操作を施してもよいが、グリコールエーテル類の選択性が優れるために、そのまま工業用途に用いることができる。

【0057】本発明のグリコールエーテル類の製造方法では、オキシラン化合物と水酸基含有化合物とをポリマー触媒の存在下で反応させて行うことになるが、ポリマー触媒の耐熱性が優れることから、触媒活性が安定的に保持されて無着色で高品質のグリコールエーテル類を生産性よく製造することができ、しかも、モノグリコールエーテル類を選択性と生産性とを両立させて製造することができることになる。また、ポリマー触媒を上述したように粒状粒子とすると、生成物からポリマー触媒を分離することが容易となることから、工業的な製造方法として好適となる。また、上記ポリマー触媒を用いた反応は、攪拌回流式反応器又は固定床若しくは流動床反応器等を用いて行うことができ、反応方式もバッチ式及び連続式の如何を問わない。更に、触媒反応とその反応で得られた反応物の精製を効率的に行う反応蒸留にも使用可能であり、プロセスによってその使用方法を何ら制限されるものではない。

【0058】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味する。

【0059】触媒調製方法1

攪拌機、還流冷却管、水分離管、温度計、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた1Lのセパラブルフラスコに、トルエン350mLと流動パラフィン50mLとを入れ、分散安定剤としてソルビタンモノパルミテート0.6g及びエチルセルロース0.2gを添加して40℃で溶解させた。このとき、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0060】別に、100mLビーカーで65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)水溶液46.84gと1, 1, 4, 4-テトラアリルピペラジニウムジクロライド(TAPC)3.16g及び水6.01gを混合溶解し(DADMAC/TAPC=95/5mol%)、更に重合開始剤2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジクロリド(商品名「V-50」、和光純薬工業社製)0.20gと水1.5gとを混合した溶液を添加した。この混合溶液を30℃で反応容器中に30分かけて滴下し、滴下終了後、常圧、55℃で4時間、更に75℃に昇温し、減圧下にて脱水しながら3時間反応させた。

【0061】所定時間反応後、冷却し生成樹脂を減圧濾過により分離した。濾別した樹脂をメタノール80.0m

Lで30分間、3回洗浄し、60℃で一晩減圧乾燥させ、乾燥樹脂を得た。得られた架橋体の内15.0gを水で膨潤させた後、5%水酸化ナトリウム水溶液500gで3回に分けて攪拌洗浄し、その後同量の水量で3回に分けて洗浄することにより、カウンターアニオンを塩化物イオンから水酸化物イオンに置換した高分子架橋体を得た。さらに、膨潤溶媒を水からメタノールに置換後、60℃で一晩乾燥させ、乾燥樹脂を得た。

#### 【0062】実施例1

触媒調製方法1で得られた乾燥樹脂1.0g、エタノール30.0g及びエチレンオキシド5.74gを100mLのオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、100℃で1時間反応させた。得られた反応液を分析したところ、エチレンオキシド転化率72.2mol%、モノエチレングリコールモノエチルエーテル/ジエチレングリコールモノエチルエーテル/トリエチレングリコールモノエチルエーテルの選択率がそれぞれ80.8/16.3/2.9mol%であった。さらに、使用後の触媒の変色はなく、反応液は無色透明であった。

#### 【0063】実施例2

触媒調製方法1で得られた乾燥樹脂1.0g、モノエチレングリコールモノエチルエーテル30.0g及びエチレンオキシド2.93g(仕込モル比5/1)を100mLのオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、100℃で1時間反応させた。得られた反応液を分析したところ、エチレンオキシド転化率71.9mol%、ジエチレングリコールモノエチルエーテル/トリエチレングリコールモノエチルエーテル/テトラエチレングリコールモノエチルエーテルの選択率がそれぞれ93.5/6.2/0.3mol%であった。さらに、使用後の触媒の変色はなく、反応液は無色透明であった。

#### 【0064】実施例3

モノエチレングリコールモノエチルエーテル30.0g及びエチレンオキシド4.89g(原料仕込モル比3/1)にし、反応温度を140℃にした以外は実施例2と同様に反応を行った。エチレンオキシド転化率71.1mol%、ジエチレングリコールモノエチルエーテル/トリエチレングリコールモノエチルエーテル/テトラエチレングリコールモノエチルエーテルの選択率がそれぞれ88.4/10.6/1.0mol%であった。さらに、使用後の触媒の変色はなく、反応液は無色透明であった。

#### 【0065】比較例1

触媒を水酸化カリウム500ppmにした以外は実施例3と同様に反応を行った。エチレンオキシド転化率7.5mol%、ジエチレングリコールモノエチルエーテル/トリエチレングリコールモノエチルエーテル/テトラエチレングリコールモノエチルエーテルの選択率がそれぞれ84.4/13.7/1.9mol%であった。触媒活性、選択率の点で、実施例3で用いた触媒よ

りも劣るものであった。

#### 【0066】触媒調製方法2

重合アンプル中に65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)水溶液8.34gとN, N, N', N'-テトラアリルジピベリジルプロパニウムジクロライド(TADPPC)1.65g及び水4.15gを混合溶解して仕込み(DADMAC/TADPPC=90/10mol%)、さらに重合開始剤V-50を0.113gと開始剤を溶解させるための水0.85gとを混合した溶液を添加した。この混合溶液を55℃で4時間、さらに昇温し、75℃で2時間反応させた。所定時間反応後、冷却し生成樹脂を粉碎し、メタノール300mL中で30分間、3回洗浄し、60℃で一晩減圧乾燥させ、乾燥樹脂を得た。得られた架橋体の内5.0gを水で膨潤させた後、5%水酸化ナトリウム水溶液200gで3回に分けて攪拌洗浄し、その後同量の水量で3回に分けて洗浄することにより、カウンターアニオンを塩化物イオンから水酸化物イオンに置換した高分子架橋体を得た。さらに、膨潤溶媒を水からメタノールに置換後、60℃で一晩乾燥させ、乾燥樹脂を得た。

#### 【0067】実施例4

触媒調製方法2で得られた乾燥樹脂1.0g、n-ブタノール30.0g及びエチレンオキシド3.57gを100mlのオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、100℃で1時間反応させた。得られた反応液を分析したところ、エチレンオキシド転化率64.5mol%、モノエチレングリコールモノブチルエーテル/ジエチレングリコールモノブチルエーテル/トリエチレングリコールモノブチルエーテルの選択率がそれぞれ84.7/14.0/1.3mol%であった。さらに、使用後の触媒の変色はなく、反応液は無色透明であった。

#### 【0068】触媒調製方法3

重合アンプル中に65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)水溶液6.45g及び72%N, N, N', N'-テトラアリルジアミノブタン2塩酸塩(TEADAB)水溶液1.29gを混合して仕込み(DADMAC/TEADAB=90/10mol%)、さらに重合開始剤V-50を0.064gと開始剤を溶解させるための水0.32gとを混合した溶液を添加した。この混合溶液を55℃で4時間、さらに昇温し、75℃で2時間反応させた。所定時間反応後、冷却し生成樹脂を粉碎し、メタノール160mL中で30分間、3回洗浄し、60℃で一晩減圧乾燥させ、乾燥樹脂を得た。得られた架橋体2.0gを水で膨潤させた後、5%水酸化ナトリウム水溶液200gで3回に分けて攪拌洗浄し、その後同量の水量で3回に分けて洗浄することにより、カウンターアニオンを塩化物イオンから水酸化物イオンに置換した高分子架橋体を得た。さらに、膨潤溶媒を水からメタノールに置換後、60℃で一晩乾燥させ、乾燥樹脂を得た。

## 【0069】実施例5

触媒調製方法3で得られた乾燥樹脂1.0g、n-ブタノール30.0g及びエチレンオキシド3.57gを100mLのオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、100℃で1時間反応させた。得られた反応液を分析したところ、エチレンオキシド転化率85.8mol%、モノエチレングリコールモノブチルエーテル/ジエチレングリコールモノブチルエーテル/トリエチレングリコールモノブチルエーテルの選択率がそれぞれ77.7/18.5/3.8mol%であった。さらに、使用後の触媒の変色はなく、反応液は無色透明であった。

## 【0070】比較例2

触媒乾燥樹脂の代わりにスチレン骨格側鎖に4級アンモニウム基を有する耐熱アニオン交換樹脂(商品名「ダイヤイオンTSA1200」三菱化学社製)を乾燥体で1.85g用いた以外は実施例5と同様に実験を行った。得られた反応液を分析したところ、エチレンオキシド転化率61.5mol%、モノエチレングリコールモノブチルエーテル/ジエチレングリコールモノブチルエーテル/トリエチレングリコールモノブチルエーテルの選択率がそれぞれ74.5/21.5/4.5mol%であった。さらに、使用後の触媒は褐色に変色しており、しかも反応液は黄色に着色していた。

## 【0071】触媒調製方法4

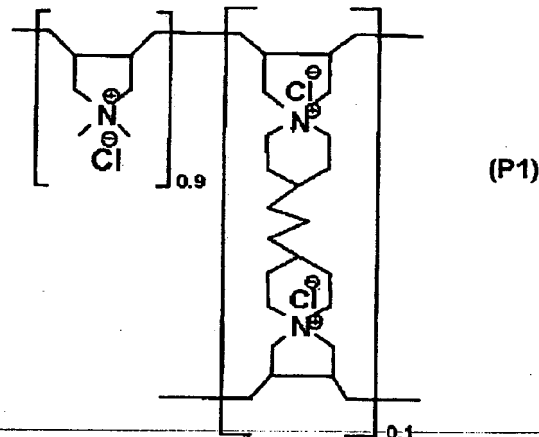
いかり型攪拌翼、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた1Lのセパラブルフラスコに、トルエン350mLと流動パラフィン(和光純薬工業社製;特級)50mL(媒体中12.5%)とを入れ、分散安定剤としてソルビタンモノパルミテート0.071g及びエチルセルロース0.213gを添加し溶解させた。このとき、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)水溶液41.80gとN,N,N',N'-テトラアリルジピペリジルプロパニウムジクロライド(TADPPC)8.26g及び水5.36gを混合溶解し、更に重合開始剤「V-50」0.319gと水3.52gとを混合した溶液を添加した(単体濃度59.8%、DADMAC/TADPPC=90/10mol%)。

【0072】この混合溶液を220rpmで攪拌しながら、室温で反応容器中に30分かけて滴下し、滴下終了後55℃で4時間、60℃で16時間、更に92~95℃で6時間反応させた。途中2時間経過した時点で攪拌速度を220rpmから250rpmに上昇させ、流動パラフィン50mL(媒体中22.2%)を滴下した。また、55℃から60℃への昇温時にトルエン50mLを追加した(媒体中流動パラフィン濃度20.0%)。所定反応時間終了後、冷却し、生成粒子を濾過により分離した。濾別した粒子をトルエン600mL、メタノール800mLで3回洗浄し、60℃で一晩減圧乾燥さ

せ、下記(P1)で示される構造を有する乾燥粒子36.23gを得た。得られた乾燥粒子は、直径0.3mm程度の独立した粒子であった。得られたカウンターアニオンが塩化物イオンの架橋体30.0gを水で膨潤させ、2Nの水酸化ナトリウム水溶液5Lを用いてカラム方式によりカウンターアニオンを塩化物イオンから水酸化物イオンに置換した。その後、同量の水量で洗浄することにより、ポリマー触媒を得た。

## 【0073】

## 【化7】



## 【0074】実施例6

触媒調製方法4で得られた樹脂を用いてビスフェノールAのエチレンオキシドの付加反応を行った。具体的には、温度計、圧力計及び攪拌装置等を備えたオートクレーブ容器に、樹脂の水膨潤体20mL(メスシリンダーで計量後、メチルセロソルブで溶媒置換し、減圧濾過したウェット品を使用)、ビスフェノールA22.8g及びメチルセロソルブ22.8gを100mLのオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、120℃でエチレンオキシド9.3gを30分かけて連続投入した。その後120℃で5.5時間熟成させることにより、ビスフェノールAのフェノール性水酸基にエチレンオキシドがそれぞれ1モル及び2モル付加したモノエーテル体とジエーテル体の混合物を得た。ビスフェノールAの転化率は95.0mol%、ビスフェノールAのモノヒドロキシーエーテル体及びジヒドロキシーエーテル体の選択率はそれぞれ8.8/87.9mol%であった。

## 【0075】触媒調製方法5

攪拌機、還流冷却管、水分離管、減圧一定装置、温度計、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた1Lのセパラブルフラスコに、トルエン350mLと流動パラフィン50mL(媒体中12.5%)を入れ、分散安定剤としてソルビタンモノパルミテート0.64g及びエチルセルロース0.21gを添加して40℃で溶解させた。このとき、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、100mLのピーカーで65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)水溶液4

1. 74 g と N, N, N', N' - テトラアリルジピペリジルプロバニウムジクロライド (TADPPC) 8.26 g 及び水 20.78 g を混合溶解し、更に重合開始剤「V-50」0.32 g と水 2.4 g を混合した溶液を添加した (単量体濃度 48.2%, DADMAC/TADPPC=90/10 mol%)。

【0076】この溶液を 30℃ で反応容器中に 30 分かけて滴下し、滴下終了後 55℃ で 4 時間、更に昇温し、75℃ で 3 時間反応させた。途中 2 時間経過した時点で攪拌速度を 220 rpm から 250 rpm に上昇させ、更に流動パラフィン 50 mL (媒体中 22.2%) を滴下した。また、55℃ から 75℃ への昇温時にトルエン 50 mL (媒体中流動パラフィン濃度 20%) を追加し、更に反応系内を減圧にして留出水を分離しながら重合させた。所定時間反応後、冷却し、生成粒子を減圧濾過により分離した。濾別した粒子をメタノール 800 mL で 30 分間、3 回洗浄し、60℃ で一晩減圧乾燥させ、上記 (P1) で示される構造を有する乾燥粒子 32.9 g を得た。得られた乾燥粒子は、直径 0.2 mm 程度の独立した粒子であった。

#### 【0077】実施例 7

触媒調製方法 5 で得られた乾燥樹脂を用いてハイドロキノンへのエチレンオキシドの付加反応を行った。具体的には、温度計、圧力計及び攪拌装置等を備えたオートクレーブ容器に、乾燥樹脂 1.0 g、ハイドロキノン 15.0 g 及び 1,4-ジオキサン 15.0 g を 100 mL のオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、100℃ でエチレンオキシド 12.0 g を 1 時間かけて連続投入した。その後 100℃ で 5 時間熟成させることにより、

ハイドロキノンのフェノール性水酸基にエチレンオキシドがそれぞれ 1 モル及び 2 モル付加したモノエーテル体とジエーテル体の混合物を得た。得られた反応液を分析したところ、ハイドロキノン転化率 96.0 mol%、ハイドロキノンのモノヒドロキシエーテル体及びジヒドロキシエーテル体の選択率はそれぞれ 4.8/90.9 mol% であった。

#### 【0078】実施例 8

触媒調製方法 5 で得られた乾燥樹脂を用いてフェノールへのエチレンオキシドの付加反応を行った。具体的には、温度計、圧力計及び攪拌装置等を備えたオートクレーブ容器に、乾燥樹脂 1.0 g 及びフェノール 20.0 g を 100 mL のオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下、90℃ でエチレンオキシド 9.4 g を 1 時間かけて連続投入した。その後 90℃ で 4 時間熟成させることにより得られた反応液を分析したところ、フェノール転化率 94.9 mol%、モノエチレングリコールモノフェニルエーテル/ジエチレングリコールモノフェニルエーテル/トリエチレングリコールモノフェニルエーテルの選択率がそれぞれ 94.9/4.9/0.2 mol% であった。

#### 【0079】

【発明の効果】本発明のグリコールエーテル類の製造方法は、上述のような構成からなるため、ポリマー触媒を用いてグリコールエーテル類を製造するに際し、ポリマー触媒の耐熱性が優れることから、触媒活性が安定的に保持されて無着色で高品質のグリコールエーテル類を、高い選択率で、かつ、高い反応性で製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA03 BA22A BA22B  
BE17A BE17B BE21A BE33A  
BE33B BE37A BE38A BE38B  
CB33 CB71  
4H006 AA02 AC43 BA51 GN06 GP01  
GP10  
4H039 CA61 CF90

